

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-056653

(43)Date of publication of application : 27.02.2001

(51)Int.Cl.

G09F 9/37

(21)Application number : 2000-141562

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 15.05.2000

(72)Inventor : MORITA MITSUNOBU
HARADA NARIYUKI
HAYAKAWA KUNIO

(30)Priority

Priority number : 11165518 Priority date : 11.06.1999 Priority country : JP

(54) DISPLAY LIQUID FOR ELECTROPHORESIS DISPLAY, DISPLAY PARTICLES, DISPLAY MEDIUM UTILIZING THE FOREGOING SAME, DISPLAY DEVICE, DISPLAY METHOD, DISPLAY, RECORDING SHEET, DISPLAY AND REVERSIBLE DISPLAY TYPE SIGNBOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To eliminate color mixing by the flocculation among particles having different color tones and to make it possible to embody display of a high contrast by incorporating the particles internally having gaps and pigment particles different in color tones from these particles into a dispersion medium.

SOLUTION: The dispersion containing the particles internally having voids and the pigment particles different in color tones from these particles is used in place of the dispersion consisting of the dispersion particles and the dispersion medium colored to the colors different from the color tones of the dispersion particles as the display liquid for electrophoresis display. Such particles include the particles composed of an organic material, inorganic material and the composite of both, and include the hollow particles consisting of an organic polymer, porous particles composed of the organic polymer, porous particles composed of an inorganic material, particles coated with a resin film, etc., on the surface of the particles internally having voids, etc. Above all, the hollow particles consisting of the organic polymer have the specific gravity smaller than the specific gravity of the particles of the inorganic material system and are preferable in terms of the dispersibility in the dispersion medium.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-56653

(P2001-56653A)

(43) 公開日 平成13年2月27日 (2001.2.27)

(51) Int.Cl.⁷

G 0 9 F 9/37

識別記号

F I

G 0 9 F 9/37

テームコード(参考)

Z 5 C 0 9 4

審査請求 未請求 請求項の数37 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2000-141562(P2000-141562)

(22) 出願日 平成12年5月15日 (2000.5.15)

(31) 優先権主張番号 特願平11-165518

(32) 優先日 平成11年6月11日 (1999.6.11)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 森田 充展

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 原田 成之

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 100078994

弁理士 小松 秀岳 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気泳動表示用表示液、表示粒子及び、それらを利用した表示媒体、表示装置、表示方法、表示カード、記録シート、ディスプレイ、可逆表示型看板

(57) 【要約】

【課題】 異なる色調を有する粒子間の凝集による混色を起こすことなく高コントラストの表示が実現可能な電気泳動表示用の表示液、電気泳動表示粒子とそれらを利用した電気泳動表示媒体、更に電気泳動表示装置、表示方法、表示カード、記録シート、ディスプレイ、可逆表示型看板を提供する。

【解決手段】 分散媒中に内部に空隙を有する粒子と該粒子と色調の異なる顔料粒子を含む電気泳動表示用表示液、およびかかる表示液をマイクロカプセル内に内包した電気泳動表示用表示粒子、並びにこれらを用いた表示媒体、表示装置、表示方法、表示カード、記録シート、ディスプレイ、可逆表示看板である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分散媒中に内部に空隙を有する粒子と該粒子とは色調の異なる顔料粒子を含むことを特徴とする電気泳動表示用表示液。

【請求項2】 内部に空隙を有する粒子が有機ポリマーからなる中空粒子であることを特徴とする請求項1記載の電気泳動表示用表示液。

【請求項3】 内部に空隙を有する粒子とは色調の異なる顔料粒子が、カップリング剤による表面処理を施されていることを特徴とする請求項1または2記載の電気泳動表示用表示液。

【請求項4】 カップリング剤がチタネート系カップリング剤であることを特徴とする請求項3記載の電気泳動表示用表示液。

【請求項5】 内部に空隙を有する粒子とは色調の異なる顔料粒子が黒色低次酸化チタン（チタンブラック）であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の電気泳動表示用表示液。

【請求項6】 請求項1から5のいずれかに記載の表示液をマイクロカプセル内に内包させたことを特徴とする電気泳動表示用表示粒子。

【請求項7】 一対の基板のうち、少なくとも一方の基板が片面に電極を有しており、該電極面がスペーサーを介して他方の基板と対向配置することで形成された空間に請求項1から5のいずれかに記載の電気泳動表示用表示液を充填した電気泳動表示媒体において、少なくとも一方の基板が透明であることを特徴とする電気泳動表示媒体。

【請求項8】 一対の基板のうち、少なくとも一方の基板が片面に電極を有しており、該電極面がスペーサーを介して／又は、介さないで他方の基板と対向配置することで形成された空間において、該空間がマトリックス材料によって不連続に分割されていることを特徴とする請求項7記載の電気泳動表示媒体。

【請求項9】 一対の基板のうち、少なくとも一方の基板が片面に電極を有しており、該電極面が他方の基板とスペーサーを介して／又は、介さないで対向配置することで形成された空間に請求項6に記載の電気泳動表示用表示粒子を充填した電気泳動表示媒体において、少なくとも一方の基板が透明であることを特徴とする電気泳動表示媒体。

【請求項10】 一対の基板のうち、少なくとも一方の基板が片面に電極を有しており、該電極面が他方の基板とスペーサーを介して／又は、介さないで対向配置することで形成された空間において、該空間がマトリックス材料によって不連続に分割されていることを特徴とする請求項9記載の電気泳動表示媒体。

【請求項11】 片面に電極を有している透明又は不透明な基板の電極面側に請求項1から6のいずれかに記載の電気泳動表示用表示液又は電気泳動表示用表示粒子の

いずれかとマトリックス材料からなる塗工層を形成したことを特徴とした電気泳動表示媒体。

【請求項12】 前記塗工層上に、オーバーコート層を設けることを特徴とした請求項11記載の電気泳動表示媒体。

【請求項13】 前記マトリックス材料又は、前記オーバーコート層が、熱硬化性樹脂及び／又は活性エネルギー硬化樹脂からなることを特徴とする請求項8、10、11、12のいずれかに記載の電気泳動表示媒体。

【請求項14】 前記表示媒体の少なくとも一部分、及び／又は前記オーバーコート層上の少なくとも一部分に、印刷層を設けることを特徴とする請求項7から13のいずれかに記載の電気泳動表示媒体。

【請求項15】 前記印刷層上に印刷保護層を設けることを特徴とする請求項14記載の電気泳動表示媒体。

【請求項16】 前記電気泳動表示媒体において、電界の印可・制御により画像の形成と消去が可能な表示部以外に、情報記録部を設けることを特徴とする請求項7～15のいずれかに記載の電気泳動表示媒体。

【請求項17】 前記情報記録部が、磁気的作用により情報記録の書き込みと読み出しが可能な記録部であることを特徴とする請求項16記載の電気泳動表示媒体。

【請求項18】 前記情報記録部が集積回路メモリーまたは、光メモリーであることを特徴とする請求項16記載の電気泳動表示媒体。

【請求項19】 前記情報記録部が光的作用により情報記録の読み出しが可能な記録部であることを特徴とする請求項16記載の電気泳動表示媒体。

【請求項20】 前記情報記録部の情報が、表示媒体の表裏の判別を示す情報及び、／又は、表示媒体の位置を示す情報であることを特徴とする請求項16～19のいずれかに記載の電気泳動表示媒体。

【請求項21】 請求項7から20のいずれかに記載の表示媒体と、該表示媒体に視認可能な情報を表示させることができる書き込み装置とからなり、前記表示媒体と前記書き込み装置は少なくとも書き込み時には近接せられるように着脱が可能である表示装置であって、前記書き込み装置は画像信号に応じて前記表示媒体に電界を作用させることができ、かつ前記表示媒体との平面位置関係を相対的に変えうる機構を有する電極アレイを装備していることを特徴とする表示装置。

【請求項22】 請求項7から20のいずれかに記載の表示媒体と、該表示媒体に視認可能な情報を表示させることができる書き込み装置とからなり、前記表示媒体と前記書き込み装置は少なくとも書き込み時には近接せられるように着脱が可能である表示装置であって、前記書き込み装置は画像信号に応じて前記表示媒体表面に電荷を付与させることができ、かつ前記表示媒体との平面位置関係を相対的に変えうる機構を有するイオン銃アレイを装備していることを特徴とする表示装置。

【請求項 23】 請求項 7 から 20 のいずれかに記載の表示媒体と、該表示媒体に視認可能な情報を表示させることができる書き込み装置とからなり、前記表示媒体と前記書き込み装置は少なくとも書き込み時には近接せられるように着脱が可能である表示装置であって、前記書き込み装置は複数の信号電極と走査電極を装備し、その交差部に画像信号に応じて表示媒体に電界を印加することのできるスイッチング素子を有し、それによって前記表示媒体に画像を表示するように構成されたことを特徴とする表示装置。

【請求項 24】 前記画像信号に応じて前記表示媒体に電界を印加することのできるスイッチング素子が、薄膜トランジスタであることを特徴とする請求項 23 記載の表示装置。

【請求項 25】 請求項 7 から 20 のいずれかに記載の電気泳動表示媒体における、電気泳動表示用表示液または電気泳動表示用表示粒子に含有される顔料粒子を、電気泳動させる事により表示する事を特徴とする表示方法。

【請求項 26】 請求項 7 から 20 のいずれかに記載の電気泳動表示媒体が構成の一部又は、全ての部分を占めることを特徴とした可逆表示カード。

【請求項 27】 前記可逆表示カードが可撓性を有することを特徴とした請求項 26 記載の可逆表示カード。

【請求項 28】 請求項 7 から 20 のいずれかに記載の電気泳動表示媒体が構成の一部又は、全ての部分を占めることを特徴とした可逆記録シート。

【請求項 29】 前記可逆記録シートが可撓性を有することを特徴とした請求項 28 記載の可逆記録シート。

【請求項 30】 請求項 7 から 20 のいずれかに記載の電気泳動表示媒体が構成の一部又は、全ての部分を占めることを特徴とした可逆表示ディスプレイ。

【請求項 31】 前記可逆表示ディスプレイが可撓性を有することを特徴とした請求項 30 記載の可逆表示ディスプレイ。

【請求項 32】 請求項 7 から 20 のいずれかに記載の電気泳動表示媒体が構成の一部又は、全ての部分を占めることを特徴とした可逆表示型看板。

【請求項 33】 前記可逆表示型看板が可撓性を有することを特徴とした請求項 32 記載の可逆表示型看板。

【請求項 34】 請求項 26 記載の表示カード、請求項 28 記載の記録シート、請求項 30 記載の表示ディスプレイ、請求項 32 記載の可逆表示型看板を構成する電気泳動表示媒体における、電気泳動表示用表示液または電気泳動表示用表示粒子に含有される顔料粒子を、電気泳動させる事により表示する事を特徴とする表示方法。

【請求項 35】 電界の印加を停止した後においても、請求項 34 記載の表示方法により表示された表示状態を継続して保持する事を特徴とする表示方法。

【請求項 36】 請求項 34 記載の電気泳動を行う際に

印可する電界とは逆電界を印可して、電気泳動表示用表示液または電気泳動表示用表示粒子に含有される顔料粒子を電気泳動させる事により、表示状態を消去する事を特徴とする消去方法。

【請求項 37】 請求項 36 記載の消去方法により表示を消去した後、請求項 34 記載の表示方法により表示する事を特徴とする再表示方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電界の作用により可逆的に視認状態を変化させうる電気泳動表示用表示液、表示粒子及び、それらを用いた電気泳動表示媒体、更には電気泳動表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】電気泳動表示装置は、少なくとも一方は透明な 2 枚の基板をスペーサーを介して所用間隔を開けて対向配置して密閉空間を形成し、この密閉空間に分散粒子（顔料成分粒子）をこれと色調の異なる色に着色された分散媒中に分散させた表示液を充填して表示パネルとし、この表示パネルに電界を印加して表示を得ようとするもので、透明な基板面が表示面になる。

【0003】密閉空間に充填される電気泳動表示用表示液は、キシレン、イソパラフィン系などの分散媒、二酸化チタンなどの顔料粒子（分散粒子）、この分散粒子と色のコントラストを付けるための染料、界面活性剤などの分散剤及び荷電付与剤などの添加剤から構成される。この表示液に電界を印加することにより表示液中の分散粒子が透明板側に移動し表面には分散粒子の色が現れる。これと逆方向の電界を印加する事により、分散粒子は背面側に移動し表面には染料により着色された分散媒の色が現れる。

【0004】この様な電気泳動表示装置は、電界の向きを制御することにより所望の表示を得る表示装置であり、表示液が比較的入手容易な低コスト材料である、視野角が通常の印刷物並に広い、消費電力が小さい、メモリー性を有する等の長所を持つことから安価な表示装置として注目されている。

【0005】また、この様な分散粒子と該分散粒子と異なる色調に着色された分散媒とからなる分散系（電気泳動用表示液）をマイクロカプセル中に封入し、これらのマイクロカプセルを電極間に配装する構成の電気泳動表示装置が提案され（特開平 1-86116/平成 8 年登録 第 2551783 号）、電気泳動表示装置の構成方法としても簡便な手段が提案されるようになってきた。この方法のメリットとして泳動粒子の偏在による表示の不均一が防げる点がある。しかし、この方法においても内包される表示液が有色の染料溶液と顔料粒子の分散液を利用しているものであることから、後述するようにコントラストが不十分である。

【0006】この様な電気泳動表示用表示液は、染料な

どを溶解して着色された分散媒中に一般に二酸化チタンなどの高屈折率の無機顔料を分散させているために、顔料成分の色を表示する際に着色された分散媒との間で混色が発生し、コントラストを大幅に低下させる欠点を有している。この問題は、顔料表面への染料の吸着及び、顔料と顔料の間隙への染料溶液の侵入によるものと考えられ、着色された分散媒を用いた電気泳動用表示液にとっては避けがたい問題である。この問題は、顔料粒子として白色顔料を用いた場合に顕著で、地肌部（非記録部）の白さを大幅に低下させるために、表示材料にとって致命的な欠陥につながりかねない。このような問題点を解決するために、過去において、分散媒の着色に用いられる染料として顔料表面に対して非吸着性の染料を用いる事（Philips Lab: Conference Record of 1980 Biennial Disp. Res. Conf.）、分散媒中の染料濃度を低くすること（Xerox Palo Alto: Proc. SID, Vol. 18, 3/4, 1977）や、染料濃度、顔料濃度、界面活性剤の最適化（松下: Proc. SID, Vol. 18, No 3/4, 1977）による改善も提案されている。しかし、これらの方法では、効果が不十分であるばかりでなく、染料溶液による表示濃度の低下や応答速度低下という問題を引き起こしてしまい実用的な解決策に至っていないのが現状である。

【0007】そこで、着色された分散媒を用いるシステムの有する上記欠点を解決する手段として、染料溶液を用いないシステムが提案されている。例えば、高絶縁性低粘度の無色分散媒中に色調及び電気泳動性が互いに異なる少なくとも2種類の電気泳動性粒子を分散した液を少なくとも一方が透明な2枚の対向電極間にスペーサーを介して形成されるセル内に封入した電気泳動表示素子が提案されている（特開昭62-269124）。しかし、これらの系では色調の異なる電気泳動性粒子の帯電荷が反対（正と負の組合せ）である為に、粒子間の電気的な引力による凝集が発生することで混色を起こし、良好なコントラストを有する表示を実現することは困難である。また、高絶縁性低粘度の無色分散媒中に電気泳動性が同一で色調及び、電気泳動速度が互いに異なる少なくとも2種類の電気泳動性粒子を分散した液を少なくとも一方が透明な2枚の対向電極間にスペーサーを介して形成されるセル内に封入した電気泳動表示素子が提案されている（特開昭63-50886）が、この場合は同一方向に移動する色調の異なる電気泳動性粒子の移動速度差を単に利用したものである為に、電気泳動表示を繰り返す際に粒子の入れ替わり（移動速度による表示色のコントロール）を制御することが非常に困難であり、結果としてコントラストの高い表示を実現することはできない。更に、原理的に一方の面において異なる色調を同時に表示することは、不可能であるので実用性に欠け

ている。

【0008】また、先述の特開昭62-269124にて提案されている電気泳動用表示液と同一の分散系をマイクロカプセル内に内包した例がWO98/03896に例示されているが、この場合も電気泳動性微粒子間の電気的な引力による凝集による混色がマイクロカプセル内で発生し、混色を起こしてしまう為に実用的な手段ではない。

【0009】一方、このような色調及び電気泳動性（帯電荷）が互いに異なる2種類の電気泳動性粒子を分散した液を電気泳動用表示液として用いる系において問題となっている粒子間の凝集を防ぐ為の手段として、電荷調整剤の添加や粒子の表面処理等による立体的反発効果を用いることが提案されている（特表平8-510790）が、これらの方法では電気泳動特性の異なる（反対電荷を有していて、反対方向に泳動する）電気泳動性粒子間の凝集を完全に防ぐことは困難であり、良好なコントラストを実現するには至っていない。また、樹脂と白色顔料からなる隠蔽用白色粒子と表示用着色粒子と溶媒からなる画像表示用インク組成物が提案されている（特開平10-149117）が、ここで提案されている白色粒子は、白色顔料を混練・粉碎、分散状態からの重合、凝集によって樹脂と複合化したものであり、通常、染料によって着色された分散媒を用いる電気泳動用表示液において溶媒との比重差を調整する目的で使用されている白色粒子と同じである。従って、色調の異なる顔料（磁性粉単独又は、混合物からなる表示用着色顔料）との組合せにおいて、2種類の粒子間における凝集を低減させる機能を持ち合わせていない為に前述の技術と同様に凝集による混色を引き起こしてしまい、コントラストの低下を引き起こしてしまう。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、異なる色調を有する粒子間の凝集による混色を起こすことなく高コントラストの表示が実現可能な電気泳動表示用の表示液、電気泳動表示粒子とそれらを利用した電気泳動表示媒体、更に電気泳動表示装置、表示方法、表示カード、記録シート、ディスプレイ、可逆表示型看板を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は電気泳動表示用表示液として、分散粒子とこれと色調の異なる色に着色された分散媒からなる分散液の代わりに、分散媒中に内部に空隙を有する粒子とそれと色調の異なる顔料粒子を含むことを特徴とした分散液を用いることで、表示部と非表示部（地肌部）のコントラストを高くすることが実現される。また、本発明の電気泳動表示用表示液をマイクロカプセル内に内包した電気泳動表示用表示粒子においても同様にコントラストを高くすることが実現される。更に、本発明の電気泳動表示用表示液及び、電気泳

動表示用表示粒子を用いた電気泳動表示媒体及において表示部と非表示部（地肌部）のコントラストを高くすることが実現される。また、これらの電気泳動表示媒体を用いた電気泳動表示装置も実現される。

【0012】本発明の電気泳動表示用表示液及び電気泳動表示用表示粒子において用いることのできる内部に空隙を有する粒子の特徴は、粒子内部に充填されていない空間を有するものであり、その空間は隔壁によって形成されたもの以外に多孔質等の各種状態によって形成されたものであっても構わないが、組み合わせる溶媒との関係において、外部からの溶媒の浸透による空隙の消滅が発生することがなく、溶媒中において空隙が維持されている必要がある。

【0013】この様な粒子としては、有機材料、無機材料及び、両者の複合によって構成されるものがあり、有機ポリマーからなる中空粒子、有機ポリマーからなる多孔質粒子、無機物質からなる中空粒子、無機物質からなる多孔質粒子及び、これら内部に空隙を有する粒子の表面を樹脂膜等で覆った粒子等を挙げることができ、中でも有機ポリマーからなる中空粒子は、無機材料系のものに比べて比重が小さく分散媒中での分散性の観点から好ましい。

【0014】この様な有機ポリマーからなる中空粒子及び、有機ポリマーからなる多孔質粒子としては、従来公知の方法で製造することが可能であり、微粒子ポリマーの新展開（東レリサーチセンター）、微孔性ポリマーとその応用展開（東レリサーチセンター）や高分子微粒子の最新技術と用途展開（シーエムシー）などをはじめとする各種文献に掲載されている各種方法によって作製することが可能である。例えば、乳化重合を利用した方法、シード乳化重合法、ソープフリー重合法、分散重合法、懸濁重合法＋発泡を利用した方法、シード重合法＋発泡を利用した方法、シード重合＋重合収縮を利用した方法、W/O/Wエマルジョンの懸濁重合による方法、スプレードライの液滴の表面乾燥を利用した方法、ポリマーエマルジョンを電解質固体粒子の添加により凝集させるシード凝集法などがあげられるがこれらの方法によって作製されたものに限定されるものではない。

【0015】また、有機ポリマーからなる中空粒子及び、有機ポリマーからなる多孔質粒子を構成する有機ポリマーの材質としても従来公知のポリマー材料から選ばれるものを使用する分散媒に溶解しない組合せにおいて用いることができる。これらの例としては、スチレン系、スチレンーアクリル系、スチレンーイソプレン系、ジビニルベンゼン系、メチルメタクリレート系、メタクリレート系、エチルメタクリレート系、エチルアクリレート系、n-ブチルアクリレート系、アクリル酸系、アクリロニトリル系、アクリルゴムーメタクリレート系、エチレン系、エチレンーアクリル酸系、ナイロン系、シリコーン系、ウレタン系、メラミン系、ベンゾグアナミ

ン系、フェノール系、フッソ（テトラクロロエチレン）系、塩化ビニリデン系、4級ピリジニウム塩系、合成ゴム、セルロース、酢酸セルロース、キトサン、アルギン酸カルシウム等のポリマー材料及び、これらのポリマー材料に対して架橋を行うことで耐溶剤性機能を向上させたポリマー材料を挙げることができるが、これらのポリマー材料に限定されるものではない。

【0016】また、前記の方法、材料を用いることによって作られたものの一例としては、例えば、スチレンーアクリル系のローム・アンド・ハース社のローベイク、架橋型スチレンーアクリル系のJSR製中空粒子、松本油脂の熱膨張マイクロカプセル、大日本インキのGrnngolliなどが挙げられるが、これらのものに限定されるものではない。尚、これらの中空粒子を使用するにあたり乾燥品（ドライ品）の場合は、そのまま用いることができるが、エマルジョン等の液状のものについては、乾燥して用いることができる。

【0017】更に、有機ポリマーからなる中空粒子、有機ポリマーからなる多孔質粒子の表面に対して、各種の無機顔料粒子を付着させた複合粒子も同様の機能を有するものであり、後述する内部に空隙を有する粒子と色調の異なる顔料粒子との複合粒子を挙げることができる。その一例として、有機ポリマーからなる中空粒子と二酸化チタンとのオーダードミクスチャーなる複合粒子を挙げる事が出来る。また、これらの粒子は、各種表面改質を施した状態でも用いることが可能である。この場合の表面改質の方法としては、顔料粒子に対して通常行われる各種の方法を適用することができ、例えば、ポリマーをはじめとする各種化合物を顔料表面にコートマイザー法をはじめとする各種方法によるコーティング、各種カップリング剤による表面処理、グラフト重合処理などが挙げられる。

【0018】また、本発明で用いる上記の内部に空隙を有する粒子は、白色のものだけでなく必要に応じて白色以外の各種の色に染色により着色して用いることが可能である。

【0019】次に、無機材料からなる中空粒子及び、無機物質からなる多孔質粒子としては、従来公知の方法で作製される各種の無機材料からなる中空粒子及び、無機物質からなる多孔質粒子を用いることができる。これらの製法の一例としては、粉床法、トボケミカル法、メカノケミカル反応等の付着を利用した方法、表面沈積法、含浸法、界面反応法等の沈殿反応を利用する方法、更には、界面ゲル化反応法等を挙げることができる。

【0020】これらの具体的な例としては、例えば、界面反応法（新しい材料設計法への挑戦／1998年5月29日：セミナー資料）を用いる事によって作製されたシリカ、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸ストロンチウム、ケイ酸バリウム、炭酸コバルト、酸化コバルト、コバルト、酸化鉄、コバルトー鉄炭酸塩、

塩基性炭酸銅、金属銅、炭酸ニッケル等の無機球形中空粒子及び、無機球形多孔質粒子や、界面ゲル化反応法（色材、70（2）84-91、1997）によって作製された酸化アルミ、二酸化チタン等の無機球形中空粒子及び、無機球形多孔質粒子が挙げられる。また、各種の無機材料を焼成により発泡させたものも同様の機能をもっており、これらの例としては、発泡性シリカを挙げる事が出来る。

【0021】また、これらの無機材料からなる中空粒子及び、無機物質からなる多孔質粒子は、顔料単独の微粒子としてだけでなく、前記と同様に各種表面改質を施した状態でも用いることが可能である。この場合の表面改質の方法としては、顔料粒子に対して通常行われる各種の方法を適用することができ、例えば、ポリマーをはじめとする各種化合物を顔料表面にコートマイザー法をはじめとする各種方法によるコーティング、各種カップリング剤による表面処理、グラフト重合処理したものなどが挙げられる。また、これらの顔料粒子は、メカノケミカル的な処理を施した状態でも用いることが可能であり、顔料粒子どうし、または、ポリマー粒子・中空ポリマー粒子との間で形成された複合粒子、更に、各種樹脂との間で形成された複合粒子等の形態としても用いることが可能である。

【0022】これら内部に空隙を有する粒子としては、構成する表示媒体との関係で各種粒径のものをを用いることが可能であり、粒子径0.01~100 μm くらいのものが用いられ、粒子の分散性、表示の精細性等の観点から0.1~10 μm のものが好ましく用いられるが、本発明はこれらのサイズに限定されるものではない。

【0023】本発明の電気泳動表示用表示液及び電気泳動表示用表示粒子において用いることのできる内部に空隙を有する粒子と色調の異なる顔料粒子としては、有色または無色（白色）の無機顔料粒子、有機顔料粒子を用いることが可能である。ここで言う顔料粒子とは、分散媒として用いる溶媒との組合せにおいて、溶媒に対する溶解性が低いものであり、溶媒中において分散された粒子状態で存在できるものである。無機顔料粒子としては、鉛白、亜鉛華、リトボン、二酸化チタン、硫化亜鉛、酸化アンチモン、炭酸カルシウム、カオリン、雲母、硫酸バリウム、グロスホワイト、アルミナホワイト、タルク、シリカ、ケイ酸カルシウム、カドミウムイエロー、カドミウムリボトンイエロー、黄色酸化鉄、チタンイエロー、チタンバリウムイエロー、カドミウムオレンジ、カドミウムリボトンオレンジ、モリブデートオレンジ、ベンガラ、鉛丹、銀朱、カドミウムレッド、カドミウムリボトンレッド、アンバー、褐色酸化鉄、亜鉛鉄クロムブラウン、クロムグリーン、酸化クロム、ビリジアン、コバルトグリーン、コバルトクロムグリーン、チタンコバルトグリーン、紺青、コバルトブルー、群青、セルリアンブルー、コバルトアルミニウムクロムブ

ルー、コバルトバイオレット、ミネラルバイオレット、カーボンブラック、鉄黒、マンガンフェライトブラック、コバルトフェライトブラック、銅クロムブラック、銅クロムマンガンブラック、黒色低次酸化チタン（チタンブラック）、アルミニウム粉、銅粉、鉛粉、鈴粉、亜鉛粉等が挙げられる。有機顔料粒子としては、ファストイエロー、ジスアゾイエロー、縮合アゾイエロー、アントラピリミジンイエロー、イソインドリンイエロー、銅アゾメチンイエロー、キノフタロインイエロー、ベンズイミダゾロンイエロー、ニッケルジオキシムイエロー、モノアゾイエローレーキ、ジニトロアニリンオレンジ、ピラゾロンオレンジ、ペリノンオレンジ、ナフトールレッド、トルイジンレッド、パーマネントカーミン、プリリアントファストスカーレット、ピラゾロンレッド、ローダミン6Gレーキ、パーマネントレッド、リソールレッド、ボンレーキレッド、レーキレッド、プリリアントカーミン、ボルドー10B、ナフトールレッド、キナクリドンマゼンタ、縮合アゾレッド、ナフトールカーミン、ペリレンスカーレッド、縮合アゾスカーレッド、ベンズイミダゾロンカーミン、アントラキノニルレッド、ペリレンレッド、ペリレンマルーン、キナクリドンマルーン、キナクリドンスカーレッド、キナクリドンレッド、ジケトピロロピロールレッド、ベンズイミダゾロンブラウン、フタロシアニングリーン、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、アルカリブルートナー、インダントロンブルー、ローダミンBレーキ、メチルバイオレットレーキ、ジオキサジンバイオレット、ナフトールバイオレットが挙げられる。これらの顔料粒子の中で、黒色低次酸化チタン（チタンブラック／一般式 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ）、二酸化チタンが好ましい。ここでいう、黒色低次酸化チタン（一般式 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ）は、二酸化チタンの部分還元〔一般的には二酸化チタン（ TiO_2 ）とチタン（ Ti ）を真空中で焼成〕することによって得られ、その構造は一般式 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ で表される。この化合物は、 n の値によって黒色系（青銅色・紫黒色・青黒色）から灰色までの各種色調を示すものであり、必要に応じて各種色調のものを単独で又は混合して用いることができる。

【0024】また、これらの顔料粒子は、顔料単独の微粒子としてだけでなく、各種表面改質を施した状態でも用いることが可能である。この場合の表面改質の方法としては、顔料粒子に対して通常行われる各種の方法を適用することができ、例えば、ポリマーをはじめとする各種化合物を顔料表面にコートマイザー法をはじめとする各種方法によりコーティングしたもの、チタネート系・シラン系などの各種カップリング剤によるカップリング処理したもの、グラフト重合処理したものなどが挙げられるが、中でもカップリング剤による処理が好ましい。また、これらの顔料粒子は、メカノケミカル的な処理を施した状態でも用いることが可能であり、顔料粒子どう

し、または、ポリマー粒子・中空ポリマー粒子との間で形成された複合粒子、更に、各種樹脂との間で形成された複合粒子等の形態としても用いることが可能であり、これら複合粒子に対しても前記の各種表面改質を施した状態で用いることが可能である。

【0025】またこれらの顔料粒子としては、構成する表示媒体との関係で各種粒径のものをを用いることが可能であり0.01~100 μ mくらいのもので用いられ、中でも泳動性等の観点から粒子径0.01~10 μ mのものが好ましく用いられるが、本発明はこれらのサイズに限定されるものではない。

【0026】本発明において内部に空隙を有する粒子とは色調の異なる顔料粒子の表面処理に用いるカップリング剤とは、異種物質の界面で起こる現象を調節する表面改質剤である。この様な特性を有する物質には有機金属系化合物が多く、クロム系カップリング剤、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコニウム系カップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤、更には、フッ素系カップリング剤などがある。これら各種カップリング剤としては例えば以下のようなものが挙げられるが、これらに限られるものではない。

【0027】シラン系カップリング剤

3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、ジアミノシラン、N-アミノエチル-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、トリアミノプロピルトリメトキシシラン、3-4,5ジヒドロイミダゾールプロピルトリエトキシシラン、3-メタクロロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-シアノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリ(2-メトキシエトキシ)シラン、ヘキサメチルジシラザン、N,O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリクロロシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、アミルトリクロロシラン、オクチルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)

シラン、 γ -メタクロロキシプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリ(メタクロイルオキシエトキシ)シラン、メチルトリ(グリシジルオキシ)シラン、長鎖アルキルトリエトキシシラン、テトラメチルシリケート、テトラエチルシリケート、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-メタクロロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β (N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライド、 γ -クロロプロピルメチルジクロロシラン、 γ -メタクロロキシプロピルメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、メチルクロロジシラン、トリフェニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシランヘキサメチルジシラザン、サイクリックシラザン混合物、N,N-ビス(トリメチルシリル)ウレア、N-トリメチルシリルアセトアミド、ジメチルトリメチルシリルアミン、ジエチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール、N-トリメチルシリルフェニルウレア等。

【0028】チタネート系カップリング剤

イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリスステアロイルチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリ(ジオキシルフェニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオ

クテルパオロホスフェート) チタネート、イソプロピルトリ(n-アミノエチル-アミノエチル) チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクテルホスファイト) チタネート、テトラオクテルビス(ジトリデシルホスファイト) チタネート、テトラ(2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル) ビス(ジトリデシル) ホスファイト チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ビス(ジオクテルパオロホスフェート) オキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート、ビス(ジオクテルパオロホスフェート) エチレンチタネート、ビス(ジオクテルパオロホスフェート) ジイソプロピルチタネート、テトラメチルオルソチタネート、テトラエチルオルソチタネート、テトラプロピルオルソチタネート、テトライソプロピルテトラエチルオルソチタネート、テトラブチルオルソチタネート、ブチルポリチタネート、テトライソブチルオルソチタネート、2-エチルヘキシルチタネート、ステアリルチタネート、クレシルチタネートモノマー、クレシルチタネートポリマー、ジイソプロポキシビス(2, 4-ペンタジオネート) チタニウム(IV)、ジイソプロピルビス(トリエタノールアミノ)チタネート、オクチレングリコールチタネート、チタニウムラクテート、アセトアセティックエステルチタネート、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトナト) チタン、ジ-n-ブトキシビス(トリエタノールアルミナト) チタン、ジヒドロキシビス(ラクタト) チタン、チタニウム-イソプロポキシオクチレングリコレート、テトラ-n-ブトキシチタンポリマー、トリ-n-ブトキシチタンモノステアレートポリマー、ブチルチタネートダイマー、チタンアセチルアセトネート、ポリチタンチタンアセチルアセトネート、チタンオクチレングリコレート、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンラクテートエチルエステル、チタントリエタノールアミネート、ポリヒドロキシチタンステアレート等。

【0029】アルミニウム系カップリング剤
アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等。

【0030】ジルコニウム系カップリング剤
ジルコニウムブチレート、ジルコニウムアセチルアセトネート、アセチルアセトンジルコニウムブチレート、ジルコニウムラクテート、ステアリン酸ジルコニウムブチレート、テトラ(トリエタノールアミン) ジルコネート、テトライソプロピルジルコネート等。

【0031】ジルコアルミネート系カップリング剤
楠本化成(株)製の製品名A、C、C-1、F、M、M-1、S、APG、CPG、CPM、FPM、MPG、MPM及び、テトラプロピルジルコアルミネート等。

【0032】クロム系カップリング剤
メタクリル酸クロムと塩化クロムの複合体等。

【0033】フッ素系カップリング剤
トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘプタデカ

トリフルオロデシルトリメトキシシラン等。

【0034】上記のカップリング剤については、各々単独で用いること以外に、複数のカップリング剤を混合して用いることも、更には、複数のカップリング剤を用いた処理を段階的に施すことも可能である。

【0035】また、これらのカップリング剤を用いて内部に空隙を有する粒子とは色調のことなる顔料粒子に対して処理を施す際の方法としては、従来公知の方法で処理することが可能であり、例えば以下のような方法を挙げることができるが、これらの方法に限定されるものではない。

【0036】母体粒子(内部に空隙を有する粒子とは色調の異なる顔料粒子)への直接処理法としての①乾式法、②湿式法(スラリー法)、③スプレー法がある。また、母体粒子の原料に対して処理を行うインテグラルブレンド法としての④直接法、⑤マスターバッチ法、更には、ドライコンセントレート法がある。これらの方法は通常カップリング剤による処理を行うにあたり公知の技術として知られているものであり、例えば、「カップリング剤最新利用技術(科学技術総合研究所)」、「最新粉体の材料設計(株式会社テクノシステム)」、「粉体の表面改質技術(中部ソフト技研)」等の書籍、及びカップリング剤に関する各種文献、例えば、色剤57[7]363-372(1984)、色剤59[11]657-662(1986)、PLASTICS AND RUBBER: MATERIALS AND APPLICATIONS AUGUST 1978, 117-121、表面科学第3巻第2号(1982)、65-74、色剤65[2]59-67(1992)、ラバーダイジェスト27巻11号94-103(1975)、ポリマーダイジェスト1982年3号23-32、ポリマーダイジェスト1982年5号40-58、通商産業省工業技術院特別研究報告集(昭和55~57年度)23、281-292等に記載されている。

【0037】これらの処理方法の中では、母体粒子を直接カップリング剤で処理できる直接法が簡便な方法である。この直接法には、前述のように乾式法、湿式法、スプレー法の3種類があり、それらについての一例を以下に記載するが本発明のカップリング剤による処理は、これらの方法に限定されるものではない。乾式法は、母体粒子とカップリング剤を乾燥状態(溶媒等の媒体なしの状態)で混合し、表面処理を行うものである。この場合には、せん断力のあるヘンシルミキサー、スーパーミキサー等を用いてカップリング剤の添加後に加温条件下で高速攪拌することで処理を施すことが出来る。この場合の加温条件は、カップリング剤による処理反応が進行する条件であればよく必要に応じて加熱すればよい。また、必要に応じて母体粒子を事前に乾燥しておくことで処理の効率が向上する。

【0038】一方、湿式法(スラリー法)では、各種溶

媒（水系、有機系各種溶媒を処理剤との関係で選択できる）中で実施するものであり、母体粒子を分散させた状態でカップリング剤による処理を施すことができる。この場合にも必要に応じて処理系に対して加熱を行うとともに、母体粒子を事前に乾燥することができる。また、分散状態で処理が進行することから、母体粒子への処理効率を向上させる為に、母体粒子の凝集状態をほぐす為の手段、例えば、攪拌、分散等による粉碎処理、各種ミキサー等によるせん断力を利用した粉碎処理、各種分散剤、乳化剤等の添加による分散処理を行った条件で、カップリング剤による処理を施すことができる。また、スプレー法においては、母体粒子に対してカップリング剤をスプレー付与することによって表面処理を施すことができる。

【0039】また、本発明で用いられる前記の各種カップリング剤の中で、チタネート系カップリング剤は表面処理を担う官能基が多く存在し、粒子表面に対して皮膜を作るように広がりやすい傾向にあり、他のカップリング剤（例えば、シラン系カップリング剤）に比べて表面改質効果が高くなる傾向にあり、好ましく用いられるが、本発明のカップリング剤はこれに限定されるものではない。

【0040】本発明の電気泳動表示用表示液及び電気泳動表示用表示粒子において用いることのできる分散媒としては、各種タイプのもので用いることができる。例えば、芳香族系炭化水素としては、ベンゼンや、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ドデシルベンゼン等のアルキルベンゼン誘導体、フェニルキシリルエタン、1、1-ジトリルエタン、1、2-ジトリルエタン、1、2-ビス（3、4-ジメチルフェニルエタン）（BDMF）等のジアリルアルカン誘導体、ジイソプロピルナフタレン等のアルキルナフタレン誘導体、モノイソプロピルビフェニル、イソプロピルビフェニル、イソアミルビフェニル等のアルキルビフェニル誘導体、各種割合にて水素化されたターフェニル誘導体、ジベンジルトルエン等のトリアリルジメタン誘導体、ベンジルナフタレン誘導体、フェニレンオキサイド誘導体、ジアリルアルキレン誘導体、アリルインダン誘導体、ポリ塩素化ビフェニル誘導体、ナフテン系炭化水素等が挙げられる。

【0041】また、ヘキサン、シクロヘキサン、ケロシン、アイソパー、パラフィン系炭化水素等の脂肪族炭化水素類、クロロホルム、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ジクロロメタン、臭化エチル等のハロゲン化炭化水素類、リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニル、リン酸トリシクロヘキシル等のリン酸エステル類、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジラウリル、フタル酸ジシクロヘキシル等のフタル酸エステル類、オレイン酸ブチル、ジエチレングリコールジベンゾエート、セバシン酸ジオ

クチル、セバシン酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル、トリメリット酸トリオクチル、クエン酸アセチルトリエチル、マレイン酸オクチル、マレイン酸ジブチル、酢酸エチル等のカルボン酸エステル類、塩素化パラフィン、N、N-ジブチル-2-ブトキシ-5-ターシャリオクチルアニリン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。更に、本発明においては、これらの分散媒を単独で又は2種類以上混合して用いることができる。

【0042】また、本発明においては、上記分散媒に対して各種油溶性染料を溶解して着色して用いることが可能である。その場合、用いることのできる染料としては以下のものを挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0043】スピリットブラック（SB、SSBB、AB）、ニグロシンベース（SA、SAP、SAPL、EE、EEL、EX、EXBP、EB）、オイルイエロー（105、107、129、3G、GGG）、オイルオレンジ（201、PS、PR）、ファーストオレンジ、オイルレッド（5B、RR、OG）、オイルスカーレット、オイルピンク312、オイルバイオレット#730、マクロレックスブルーRR、スミプラストグリーンG、オイルブラウン（GR、416）、スーダンブラックX60、オイルグリーン（502、BG）、オイルブルー（613、2N、BOS）、オイルブラック（HB、860、BS）、バリファーストイエロー（1101、1105、3108、4120）、バリファーストオレンジ（3209、3210）、バリファーストレッド（1306、1355、2303、3304、3306、3320）、バリファーストピンク2310N、バリファーストブラウン（2402、3405）、バリファーストブルー（3405、1501、1603、1605、1607、2606、2610）、バリファーストバイオレット（1701、1702）、バリファーストブラック（1802、1807、3804、3810、3820、3830）等が代表的なものとして挙げられる。

【0044】また、本発明の電気泳動表示用表示液及び電気泳動表示用表示粒子においては、分散媒、内部に空隙を有する粒子、該粒子と色調の異なる顔料粒子以外にも電気泳動粒子の表面電荷量を制御したり、分散性を高める目的で慣用的に用いられる各種の補助成分を添加して用いることができる。これらの補助成分としては界面活性剤、保護コロイド剤等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0045】この場合の界面活性剤としては、分散剤に対して溶解又は、分散状態に混ざり合うことのできるノニオン（非イオン）系界面活性剤及び、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性系界面活性剤のイオン系界面活性剤を単独又は、2種以上混合して用いることができる。これらの界面活性剤の具体例としては以

下のものが挙げられるが、本発明にて用いる界面活性剤はこれらに限定されるものではない。

【0046】ノニオン系界面活性剤

ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンジノニルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェノール、ポリオキシポリオキシエチレンビスフェノールA、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ノニルフェノールエトキシレート等のポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル類。

【0047】ポリオキシエチレンひまし油、ポリオキシアルキレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシプロピレンエーテル等のポリオキシアルキレンエーテル類。

【0048】モノオールタイプのポリオキシアルキレングリコール、ジオールタイプのポリオキシアルキレングリコール、トリオールタイプのポリオキシアルキレングリコール、モノオール系ブロックタイプのポリアルキレングリコール、ジオール系ブロックタイプのポリアルキレングリコール、ランダムタイプのポリアルキレングリコール等のグリコール類。

【0049】オクチルフェノールエトキシレート、オレイルアルコールエトキシレート、ラウリルアルコールエトキシレート等の第1級直鎖アルコールエトキシレート及び、第2級直鎖アルコールエトキシレート、多核フェノールエトキシレート等のアルキルアルコールエーテル類。

【0050】ポリオキシエチレンロジンエステル、ポリオキシエチレンラウリルエステル、ポリオキシエチレンオレイルエステル、ポリオキシエチレンステアリルエステル等のポリオキシアルキレンアルキルエステル類。

【0051】ソルビタンモノラウレイト、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジラウレイト、ソルビタンジパルミテート、ソルビタンジステアレート、ソルビタンセスキラウレイト、ソルビタンセスキパルミテート、ソルビタンセスキステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類。

【0052】ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレイト、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンジラウレイト、ポリオキシエチレンソルビタンジパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンジステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンセスキラウレイト、ポリオキシエチレンソルビタンセスキパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンセスキステアレート等のポリオキシエチレンソルビタンエステル類。

【0053】飽和脂肪酸メチルエステル、不飽和脂肪酸メチルエステル、飽和脂肪酸ブチルエステル、不飽和脂肪酸ブチルエステル、飽和脂肪酸ステアリルエステル、不飽和脂肪酸ステアリルエステル、飽和脂肪酸オクチルエステル、不飽和脂肪酸オクチルエステル、ステアリン酸ポリエチレングリコールエステル、オレイン酸ポリエチレングリコールエステル、ロジンポリエチレングリコールエステル等の脂肪酸エステル類。

【0054】ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸等の脂肪酸類及び、これら脂肪酸のアミド化合物類。

【0055】ポリオキシエチレンラウリルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミンエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアミン類。

【0056】ラウリル酸モノエタノールアミド、椰子脂肪酸ジエタノールアミド等の高級脂肪酸モノエタノールアミド類、高級脂肪酸ジエタノールアミド類、ポリオキシエチレンステアリン酸アミド、ヤシジエタノールアミド(1-2型/1-1型)、アルキルアルキロールアミド等のアミド化合物類及び、アルカノールアミド類。 $R-(CH_2CH_2O)_mH(CH_2CH_2O)_nH$ 、 $R-NH-C_3H_6-NH_2$ 〔R=オレイル・オクチル・ドデシル・テトラデシル・ヘキサデシル・オクラデシル・ヤシ・牛脂・大豆等〕で表されるアルカノールアミン類。 $R-NH_2$ 〔R=オレイル・オクチル・ドデシル・テトラデシル・ヘキサデシル・オクラデシル・ヤシ・牛脂・大豆等〕で表される1級アミン類。 R^1R^2-NH 〔 R^1 ・ R^2 =オレイル・オクチル・ドデシル・テトラデシル・ヘキサデシル・オクラデシル・ヤシ・牛脂・大豆等〕で表される2級アミン類。 $R^1R^2R^3N$ 〔 R^1 ・ R^2 ・ R^3 =オレイル・オクチル・ドデシル・テトラデシル・ヘキサデシル・オクラデシル・ヤシ・牛脂・大豆等〕で表される3級アミン類。各種合成系高級アルコール類及び、各種天然系高級アルコール類。

【0057】アクリル酸系化合物、ポリカルボン酸系化合物、ヒドロキシ脂肪酸オリゴマー、ヒドロキシ脂肪酸オリゴマー変成物等の高分子類及び、オリゴマー類。

【0058】アニオン系界面活性剤

ポリカルボン酸型高分子活性剤、ポリカルボン酸型陰イオン活性剤、特殊脂肪酸石鹼、ロジン石鹼等のカルボン酸塩類。

【0059】ヒマシ油硫酸エステル塩、ラウリルアルコールの硫酸エステルNa塩、ラウリルアルコールの硫酸エステルアミン塩、天然アルコール硫酸エステルNa塩、高級アルコール硫酸エステルNa塩等のアルコール系硫酸エステル塩類及び、ラウリルアルコールエーテルの硫酸エステルアミン塩、ラウリルアルコールエーテルの硫酸エステルNa塩、合成高級アルコールエーテルの硫酸エステルアミン塩、合成高級アルコールエーテルの

硫酸エステルNa塩、アルキルポリエーテル硫酸エステルアミン塩、アルキルポリエーテル硫酸エステルNa塩、天然アルコールEO（エチレンオキシド）付加体系硫酸エステルアミン塩、天然アルコールEO（エチレンオキシド）付加体系硫酸エステルNa塩、合成アルコールEO（エチレンオキシド）付加体系硫酸エステルアミン塩、合成アルコールEO（エチレンオキシド）付加体系硫酸エステルNa塩、アルキルフェノールEO（エチレンオキシド）付加体系硫酸エステルアミン塩、アルキルフェノールEO（エチレンオキシド）付加体系硫酸エステルNa塩、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステルアミン塩、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステルNa塩、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステルアミン塩、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステルNa塩等の硫酸エステル塩類。

【0060】各種アルキルアリルスルホン酸アミン塩、各種アルキルアリルスルホン酸Na塩、ナフタレンスルホン酸アミン塩、ナフタレンスルホン酸Na塩、各種アルキルベンゼンスルホン酸アミン塩、各種アルキルベンゼンスルホン酸Na塩、ナフタレンスルホン酸縮合物、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物等のスルホン酸塩類。

【0061】ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルスルホン酸アミン塩、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルスルホン酸Na塩、ポリオキシエチレン特殊アリルエーテルスルホン酸アミン塩、ポリオキシエチレン特殊アリルエーテルスルホン酸Na塩、ポリオキシエチレントリデシルフェニルエーテルスルホン酸アミン塩、ポリオキシエチレントリデシルフェニルエーテルスルホン酸Na塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸アミン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸Na塩等のポリオキシアルキレン系スルホン酸塩類。

【0062】ジアルキルスルホサクシネートアミン塩、ジアルキルスルホサクシネートNa塩、多環フェニルポリエトキシスルホサクシネートアミン塩、多環フェニルポリエトキシスルホサクシネートNa塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホ琥珀酸モノエステルアミン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホ琥珀酸モノエステルNa塩等のスルホ琥珀酸エステル塩類。

【0063】アルキルリン酸エステル、アルコキシアルキルリン酸エステル、高級アルコールリン酸エステル、高級アルコールリン酸塩、アルキルフェノール型リン酸エステル、芳香族リン酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルアリルエーテルリン酸エステル等のリン酸エステル類及び、リン酸塩類。

【0064】カチオン系界面活性剤

$R-N(CH_3)_3X$ [R=ステアリル・セチル・ラウリ

ル・オレイル・ドデシル・ヤシ・大豆・牛脂等/X=ハロゲン・アミン等]で表されるアルキルトリメチルアミン系4級アンモニウム塩類。テトラメチルアミン系塩、テトラブチルアミン塩等の4級アンモニウム塩類。(R NH_3)(CH_3COO) [R=ステアリル・セチル・ラウリル・オレイル・ドデシル・ヤシ・大豆・牛脂等]で表される酢酸塩類。

【0065】ラウリルジメチルベンジルアンモニウム塩（ハロゲン・アミン塩等）、ステアリルジメチルベンジルアンモニウム塩（ハロゲン・アミン塩等）、ドデシルジメチルベンジルアンモニウム塩（ハロゲン・アミン塩等）等のベンジルアミン系4級アンモニウム塩類。R(CH_3)N(C_2H_4O) m H(C_2H_4O) n ·X [R=ステアリル・セチル・ラウリル・オレイル・ドデシル・ヤシ・大豆・牛脂等/X=ハロゲン・アミン等]で表されるポリオキシアルキレン系4級アンモニウム塩類。

【0066】両性系界面活性剤

各種ベタイン型界面活性剤、各種イミダゾリン系界面活性剤、β-アラニン型界面活性剤、ポリオクチルポリアミノエチルグリシン塩酸塩等。

【0067】また、保護コロイド剤としては、分散媒に対して溶解又は、分散状態で混ざり合うことの出来る各種保護コロイド剤を用いることができる。

【0068】本発明の電気泳動表示用表示液をマイクロカプセル内に内包させた電気泳動表示用表示粒子に用いられるマイクロカプセルは、in-situ法、界面重合法、コアセルベーション法等により調製することが可能であり、その際マイクロカプセルの壁材としてはポリウレタン、ポリ尿素、ポリ尿素-ポリウレタン、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリスルホンアミド、ポリカーボネート、ポリスルフィネート、エポキシリ、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、ゼラチン等が挙げられる。更に、本発明の電気泳動表示用表示粒子に用いられるマイクロカプセルの大きさは、0.5~500μm程度であり、好ましくは1.0~100μm程度の大きさが好ましい。

【0069】また、本発明において電気泳動表示媒体を作製するにあたり、マトリックス材料を用いることができるが、これらの例としては、前記マイクロカプセルの壁材と同様な材料又は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニルデン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアセタール、アクリル樹脂、メチルセルロース、エチルセルロース、フェノール樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、ジエン樹脂、ポリスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリ

エステル系熱可塑性エラストマー、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリアリレート、アラミド、ポリイミド、ポリ-p-フェニレン、ポリ-p-キシレン、ポリ-p-フェニレンビニレン、ポリヒダントイン、ポリバラバン酸、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサジアゾール、ポリキノキサリンなどの樹脂化合物に加え、下記の熱硬化性樹脂又は活性エネルギー線硬化樹脂、あるいはそれらの混合物から選択された一種以上が挙げられる。

【0070】熱硬化性樹脂は、自己又は架橋剤と反応して共有結合を形成することが可能な官能基を有したポリマー及び／又はポリマー性化合物からなり、任意の架橋促進剤と触媒を用いて形成される。自己又は架橋剤と反応して共有結合を形成することが可能な官能基を有したポリマー及びポリマー性化合物としては、ポリビニルアルキルカルバメート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、エチルセルロース、酢酸セルロース、ニトロセルロース、ポリウレア、ポリウレタン、ウレタンブレポリマー、カルボキシ変性ポリウレタン、アミノ変性ポリウレタン、ポリウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、不飽和ポリエステル、ポリエーテルアクリレート、N-メチロールアクリルアミド、メラミン、メチロール化メラミン、アルキド樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、フラン樹脂、レゾシノール樹脂、エポキシ樹脂又はそれらの変性体などが挙げられる。架橋促進剤と触媒は、自己又は架橋剤と反応して共有結合を形成することが可能な官能基を有したポリマー及び／又はポリマー性化合物と架橋剤の組合せに応じて適宜選択する。

【0071】活性エネルギー線硬化樹脂は、光重合性モノマー（反応性希釈剤）、光重合性オリゴマー、不飽和ブレポリマー、不飽和オリゴマー及び任意の光開始剤からなる。

【0072】光重合性モノマーとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェートなどの単官能モノマー、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート又はヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレートなどの二官能性モノマー、又はジペンタエリスリトール、ペンタエリスリトールトリアクリレート又はトリメチロールプロパントリアクリレートなどの三官能以上のモノマーが挙げられる。

【0073】光重合性オリゴマーとしては、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ポリウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、シリコンアクリレート、アルキッドアクリレート又はメラミンアクリレートなどが挙げられる。

【0074】光開始剤としては、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸メチル、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル-2)モルホリノプロパン-1、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、2-クロロチオキサントン又は2, 4-ジエチルチオキサントンなどが挙げられる。

【0075】不飽和ブレポリマー及びオリゴマーとしては、不飽和ポリエステル、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ポリウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、不飽和アクリル樹脂、不飽和シリコン、又は不飽和フッ素樹脂などが挙げられる。

【0076】本発明においては、前記の分散媒中に内部に空隙を有する粒子と該粒子とは色調の異なる顔料粒子を含む電気泳動表示用表示液及び、該電気泳動表示用表示液をマイクロカプセル内に内包した電気泳動表示用表示粒子及び、これらを利用した電気泳動表示媒体、電気泳動表示装置が提供される。

【0077】本発明において用いる内部に空隙を有する粒子は、分散媒中においても内部に空気（空間）を維持していることから、空気の屈折率1.0と粒子を構成する素材の屈折率（例えば、メタクリル酸メチル樹脂1.49、ポリスチレン1.59-1.60、二酸化珪素1.53、ルチル型二酸化チタン2.90等／化学便覧基礎編II改訂4版丸善株式会社より）との間に屈折率差が生じている。この為、電気泳動に用いる分散媒中においても効率良く光を散乱し、優れた隠蔽性を発揮することができる。また、内部に空隙を有する粒子は従来の顔料粒子、例えば、二酸化チタンなどに比べ低比重であるために沈降しにくく、分散状態を安定に維持することもできる。つまり、内部に空隙を有する粒子という形態の分散粒子を用いることで、二酸化チタンの様に高屈折率なものに限らず、従来では使用に適さなかった二酸化珪素や低比重な有機ポリマーなどを隠蔽性の顔料として用いることが可能となる。

【0078】本発明における電気泳動表示用表示液は、前記の内部に空隙を有する粒子と色調の異なる顔料粒子との組合せで構成されており、その電気泳動表示の原理を図11に示す。

【0079】この場合、分散媒中に分散された内部に空隙を有する粒子と顔料粒子とは色調が異なっていること

に加えて、電気泳動条件下において泳動性の異なるものどうしの組合せであることが好ましい。つまり、分散媒中に内部に空隙を有する粒子と色調の異なる顔料粒子が分散された状態（初期状態）において、電界の印加により顔料粒子が積極的に泳動することにより、両者の色調の違いに応じた表示を行う事ができる。

【0080】ここで内部に空隙を有する粒子は、その空隙に起因して比重が小さくなる傾向にある為に、沈降が起こりにくく分散状態が安定に維持される傾向にある。その結果、内部に空隙を有する粒子とは色調の異なる顔料粒子を下部（表示面と反対側）に向けて電気泳動又は、沈降等によって移動させた状態においては、内部に空隙を有する粒子の色調を表示面側に表示することが可能となる。この状態は、内部に空隙を有する粒子とは色調の異なる顔料粒子が電気泳動表示用表示液の接する電極、各種マトリクス材、電気泳動表示用表示粒子（マイクロカプセル粒子）の内壁等に固着（付着）すること及び、比重差によって安定に維持される。一方、内部に空隙を有する粒子とは色調の異なる顔料粒子を上部（表示面側）に電界の印加により移動させた場合には、その状態の安定性が懸念されるが、この場合にも内部に空隙を有する粒子とは色調の異なる顔料粒子が、電気泳動表示用表示液の接する電極、各種マトリクス材、電気泳動表示用表示粒子（マイクロカプセル粒子）の内壁等に固着（付着）すること、更には、内部に空隙を有する粒子上への積層状態の形成、比重の小さい内部に空隙を有する粒子の存在等の要因によって安定に維持される。

【0081】本発明における電気泳動表示用表示液を形成する分散媒、内部に空隙を有する粒子、顔料粒子をはじめとする各成分については任意の割合で用いることが可能である。その中で、分散媒、内部に空隙を有する粒子、内部に空隙を有する粒子とは色調の異なる顔料粒子については、分散媒10mlに対する添加量として内部に空隙を有する粒子0.01～8.0g、内部に空隙を有する粒子とは色調の異なる顔料粒子0.01～8.0gの範囲で任意に用いることが可能であるが、顔料粒子の電気泳動性の観点から好ましくは、各々0.01～4.0gの範囲で任意に用いられる。また、両者の比によって表示水準が変動することから、内部に空隙を有する粒子の色調を積極的に表示する場合には該粒子の添加量を多くすることが可能であり、内部に空隙を有する粒子0.01～4.0g、内部に空隙を有する粒子とは色調の異なる顔料粒子0.01～1.0gの比で任意に用いることができる。

【0082】一方、内部に空隙を有する粒子とは色調の異なる顔料粒子の色調を積極的に表示する場合には、該顔料の添加量を多くすることが可能であり、内部に空隙を有する粒子0.01～1.0g、内部に空隙を有する粒子とは色調の異なる顔料粒子0.01～4.0gの比で任意に用いることが可能であるが、これらの範囲に限

定するものではない。

【0083】本発明においては、前記の電気泳動表示用表示液及び、電気泳動表示用表示粒子を用いた電気泳動表示媒体と該表示媒体を用いた表示方法が提供されるが、これらの電気泳動表示媒体の形態としては、例えば、下記（1）から（6）に示す様なものが挙げられる。尚、本発明における基板とは、電極面を有するものと有しないものの両方を示している。

【0084】（1）少なくとも一方が透明である一対の基板のうち、少なくとも一方の基板が片面に電極を有しており、該電極面がスペーサーを介して一方の基板と対向配置することで形成された空間に本発明の電気泳動表示用表示液を充填した電気泳動表示媒体。（図1）

【0085】（2）少なくとも一方が透明である一対の基板のうち、少なくとも一方の基板が片面に電極を有しており、該電極面が一方の基板とスペーサーを介して／又は、介さないで対向配置することで形成された空間をマトリクス材料によって不連続に分割し、本発明の電気泳動表示用表示液を充填した電気泳動表示媒体。（図2）

【0086】（3）少なくとも一方が透明である一対の基板のうち、少なくとも一方の基板が片面に電極を有しており、該電極面が一方の基板とスペーサーを介して／又は、介さないで対向配置することで形成された空間に本発明の電気泳動表示用表示粒子を充填した電気泳動表示媒体。（図3）

【0087】（4）少なくとも一方が透明である一対の基板のうち、少なくとも一方の基板が片面に電極を有しており、該電極面が一方の基板とスペーサーを介して／又は、介さないで対向配置することで形成された空間をマトリクス材料によって不連続に分割し、本発明の電気泳動表示用表示粒子を充填した電気泳動表示媒体。（図4）

【0088】（5）片面に電極を有している透明又は不透明な基板の電極面側に本発明の電気泳動表示用表示液又は電気泳動表示用表示粒子のいずれかとマトリクス材料からなる塗工層を形成した電気泳動表示媒体。（図5）

【0089】（6）片面に電極を有している透明又は不透明な基板の電極面側に本発明の電気泳動表示用表示液又は電気泳動表示用表示粒子のいずれかとマトリクス材料からなる塗工層を形成し、該塗工層上にオーバーコート層を設けた電気泳動表示媒体。（図6）

【0090】また、これらの電気泳動表示媒体については、下記（7）～（14）に示される各種の機能を付加して用いることができる。

（7）上記（2）、（4）、（5）、（6）のマトリクス材料又は、上記（6）のオーバーコート層が、熱硬化性樹脂及び／又は活性エネルギー線硬化樹脂からなる。

(8) 本発明の表示媒体の少なくとも一部分、及び／又は前記オーバーコート層上の少なくとも一部分に、印刷層を設ける。

(9) 上記(8)の印刷層上に印刷保護層を設ける。

(10) 本発明の電気泳動表示媒体において、電界の印可・制御により画像の形成と消去が可能な表示部以外に、情報記録部を設ける。

(11) 上記(10)の情報記録部が、磁気的作用により情報記録の書き込みと読み出しが可能な記録部である。

(12) 上記(10)の情報記録部が集積回路メモリまたは、光メモリである。

(13) 上記(10)の情報記録部が光的作用により情報記録の読み出しが可能な記録部である。

(14) 上記(10)～(13)の情報記録部の情報が、表示媒体の表裏の判別を示す情報及び、／又は、表示媒体の位置を示す情報である。

【0091】また、本発明の特徴は、前記の表示媒体と、該表示媒体に視認可能な情報を表示させることができる書き込み装置とからなり、前記表示媒体と前記書き込み装置は少なくとも書き込み時には近接させられるように着脱が可能である表示装置であって、前記書き込み装置は画像信号に応じて前記表示媒体に電界を作用させることができ、かつ前記表示媒体との平面位置関係を相対的に変えうる機構を有する電極アレイを装備している表示装置にある(請求項21)。

【0092】このような表示装置においては、表示媒体の共通電極をアース電位とし、表示層の表面に電極アレイを密着させて、表示媒体との平面的位置関係を相対的に変えながら、画像信号に応じた電位を表示媒体の所定部に与えることができ、可視性表示が可能となる。

【0093】さらに、本発明の特徴は、前記の表示媒体と、当該表示媒体に視認可能な情報を表示させることができる書き込み装置とからなり、前記表示媒体と前記書き込み装置は少なくとも書き込み時には近接させられるように着脱が可能である表示装置であって、前記書き込み装置は画像信号に応じて前記表示媒体表面に電荷を付与させることができ、かつ前記表示媒体との平面位置関係を相対的に変えうる機構を有するイオン銃アレイを装備している表示装置にある(請求項22)。

【0094】このような表示装置においては、表示媒体の共通電極をアース電位とし、表示層の表面にイオン銃アレイを近接させて、表示媒体との平面的位置関係を相対的に変えながら、画像信号に応じた電位を表示媒体の所定部に与えることができ、可視性表示が可能となる。イオン銃により表示媒体の表面に与えられた電荷は表示媒体を構成する材料の時定数で放電するため、それが粒子の移動時間(応答時間)より長い場合にはイオン銃の作用時間を応答時間より短くすることが可能となり、その結果、書き込み速度が速くなる。

【0095】さらに、本発明の特徴は、前記の表示媒体と、当該表示媒体に視認可能な情報を表示させることができる書き込み装置とからなり、前記表示媒体と前記書き込み装置は少なくとも書き込み時には近接させられるように着脱が可能である表示装置であって、前記書き込み装置は複数の信号電極と走査電極を装備し、その交差部に画像信号に応じて表示媒体に電界を印加することのできるスイッチング素子を有し、それによって前記表示媒体に画像を表示するように構成された表示装置にある(請求項23)。

【0096】このような構成では、2次元配列された電界印加手段がスイッチング素子を有するため、その作用により選択時にある部位に与えられた電荷は非選択時には表示媒体を構成する材料の時定数で放電するため、それが粒子の移動時間(応答時間)より長い場合には選択時間を応答時間より短くすることが可能となり、その結果、書き込み速度が速くなる。

【0097】またさらに、本発明の特徴は前記の画像信号に応じて表示媒体に電界を印加することのできるスイッチング素子が、薄膜トランジスタである表示装置(請求項24)にある。

【0098】スイッチング素子としては、大面積の薄膜デバイスの作製が容易な薄膜トランジスタが好ましい。薄膜トランジスタは3端子素子であるためスイッチング性能が高く、中間調を伴うような場合にも鮮明な表示を得ることができる。なお、より書き込み速度を速くするために、蓄積コンデンサを等価回路的に表示媒体と並列になるように設けることも可能である。

【0099】本発明において、前記請求項7から20において提案されている電気泳動表示媒体は各種用途に用いることができる。その一例を挙げると、本発明の電気泳動表示媒体で名刺やクレジットカードのような小型のカードの一部または、全ての部分を構成することで、情報を書き換えることが可能なカードが作製され、各種ポイントカードや会員カードとして使用できる。この様な携帯性に優れた小型のカードのサイズを大きくすることで、一般のオフィス等で使用されるディスプレイや記録紙(複写機、プリンター等の出力紙)の代わりに使用することができる可逆表示シートを作製することもできる。この様な可逆表示シートは、繰り返し使用することができるので、省資源、省エネルギーの観点からも優れた表示媒体である。一方、本発明の電気泳動表示媒体を家電製品をはじめとする各種物品に組み込むことで、従来の液晶モニターに代わり情報を提供することが可能となる。この場合には、視野角が広くコントラストも高く優れた表示を実現することができる。また、本発明の電気泳動表示媒体を各種の広告や看板などの用途で用いることも可能である。この場合にも全面を電気泳動表示媒体で構成することもできるが、ポスターなどの一部分に組み込むことで効果的な表示を実現することができる。

【0100】尚、本発明の電気泳動表示媒体は、基板をはじめとする構成により媒体に可撓性を持たせることが可能であることから、前記のカード、シート、ディスプレイ、看板、広告をはじめとする各種用途において形状による制約を受けることがなく、非常に幅広い用途に対応することができる。

【0101】

【発明の実施の形態】次に、本発明の表示媒体の好ましい実施形態を前記の図1から図6により説明する。

【0102】基板1はガラス板かプラスチックフィルムからなり、片面に電極1'を有している。基板の厚さは約 $10\mu\text{m}$ ~ 5mm 、好ましくは $25\sim 200\mu\text{m}$ である。電極1'はマトリックス状にパターン化された又はパターン化されていない電極である。基板2は、ガラス板かプラスチックフィルムからなり、電極を有していない。この場合も基板の厚さは約 $10\mu\text{m}$ ~ 5mm 、好ましくは $25\sim 200\mu\text{m}$ である。一対の基板（基板1どうし又は、基板1と2）で電気泳動表示媒体を形成する場合（図1から図4）には、少なくとも一方の基板が透明であれば良く、表示面として使用しない面については透明でも不透明であっても構わない。また、着色していてもよく、その着色色調を表示色の一部として利用することも可能である。一方、一枚の基板で構成されている電気泳動表示媒体（図5、図6）において、基板1は不透明であっても透明であってもよい。また、着色していてもよく、その着色色調を表示色の一部として利用することも可能である。

【0103】電極1'は、透明な状態、不透明な状態、必要に応じて着色された状態で用いることができ、金属、ITO、 SnO_2 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ などの導電体薄膜からなり、スputタリング法、真空蒸着法、CVD法、塗布法などにより形成することができる。これらの電極1'は表示面として用いる側の基板に設けられている場合（基板1）には透明である必要があり、この場合には、ITO、 SnO_2 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ などの透明な材料から形成する。

【0104】図1は、スペーサーを介した一対の基板（基板1どうし又は、基板1と2）によって形成された空間に、本発明の電気泳動表示用表示液を封入して電気泳動表示媒体を作製したものである。

【0105】図2は、スペーサーを介した一対の基板（基板1どうし又は、基板1と2）によって形成された空間に、マトリックス材料で不連続に分割し本発明の電気泳動表示用表示液を封入した記録層5を形成して電気泳動表示媒体を作製したものである。層（記録層）5は、マトリックス材料を溶解、分散、懸濁又は乳化する溶液、分散液、懸濁液又はエマルジョンに電気泳動表示液を分散し、得られる分散塗工液をワイヤーバーコート、ロールコート、ブレードコート、ディップコート、スプレーコート、スピンコート、又はグラビアコートな

どの方法により共通電極1'上に塗工・乾燥して得られる。又は、マトリックス材料を溶解、分散、懸濁又は乳化する溶液、分散液、懸濁液又はエマルジョンのみをワイヤーバーコート、ロールコート、ブレードコート、ディップコート、スプレーコート、スピンコート、又はグラビアコートなどの方法により電極1'上に塗工・乾燥した後、電気泳動表示液をマトリックス内に封入することで得られる。

【0106】この場合のマトリックス材としては、前期のマイクロカプセルの壁材と同様な材料又は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニルデン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラル、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアセタール、アクリル樹脂、メチルセルロース、エチルセルロース、フェノール樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、ジエン樹脂、ポリスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリアリレート、アラミド、ポリイミド、ポリ-p-フェニレン、ポリ-p-キシレン、ポリ-p-フェニレンビニレン、ポリヒダントイン、ポリパラバン酸、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサジアゾール、ポリキノキサリン、前記した熱硬化性樹脂又は活性エネルギー線硬化樹脂、あるいはそれらの混合物から選択された一種以上材料を用いることができる。

【0107】図3は、スペーサーを介した／又は介さない一対の基板（基板1どうし又は、基板1と2）で形成された空間に、本発明の電気泳動表示用表示粒子を封入させたものである。

【0108】図4は、前記図2と同様にして形成されたマトリックス材料で不連続に分割された空間に、本発明の電気泳動表示用表示粒子を封入させたものであり、電気泳動表示用表示液の代わりに電気泳動表示用表示粒子を用いて同様の手順で電気泳動表示媒体を作製することができる。

【0109】図5は、前記の基板1上に本発明の電気泳動表示用表示液又は電気泳動表示用表示粒子のいずれかとマトリックス材料からなる塗工層（記録層）5又は7を形成したものであり、この場合にもマトリックス材料としては前記と同様のものを用いることができる。また、記録層7は、前記と同様にマトリックス材料を溶解、分散、懸濁又は乳化する溶液、分散液、懸濁液又はエマルジョンに電気泳動表示用表示液又は電気泳動表示用表示粒子を分散し、得られる分散塗工液をワイヤーバーコート、ロールコート、ブレードコート、ディップコ

ート、スプレーコート、スピコート、又はグラビアコートなどの方法により電極 1' 上に塗工・乾燥して得ることができる。

【0110】図 6 は、前記図 5 にオーバーコート層 8 を設けたものである。この場合のオーバーコート層を形成する材料としては、前記のマトリックス材料を形成する材料を用いることができる。オーバーコート層は、これらの前記の材料を溶解、分散、懸濁又は乳化する媒体、硬化剤、触媒及び／又は助触媒を加えた保護層材料組成物を、表示層上にワイヤーバーコート、ロールコート、ブレードコート、ディップコート、スプレーコート、スピコート、又はグラビアコートなどの塗布方法、又はスパッタリング及び化学的気相法などの気相法により形成する。オーバーコート層の厚さは、記録層 7 を保護する機能を有する範囲内で可能な限り薄いほうが望ましく、約 0.1 ~ 100 μm 、より好ましくは 0.3 ~ 30 μm である。

【0111】本発明による表示媒体の更に別の好ましい実施形態を図 7 により説明する。基板 1 (電極 1' を有する)、電気泳動表示用表示液又は電気泳動表示用表示粒子のいずれかとマトリックス材料からなる記録層 (5 又は 7) 及びオーバーコート層 8 は図 6 と同様である。印刷層 9 は、オーバーコート層面を表示面とする場合、オーバーコート層上の表示部分を除く少なくとも一部分に公知の方法により設けることができる。印刷保護層 10 はオーバーコート層 8 と同様な材料からなり、印刷層上及びオーバーコート層上にオーバーコート層や印刷層と同様な方法により設けることができる。非表示面には、磁気記録部 11 と集積回路メモリ 12 を少なくとも一部分の基板上に設け、その磁気記録部 11、集積回路メモリ 12 及び基板上に第二保護層 13 を設ける。第二保護層 13 は、前記のオーバーコート層や印刷保護層を構成する材料と同様な材料から形成される。

【0112】本発明による表示媒体の更に別の好ましい実施形態を図 8 により説明する。基板 1 (電極 1' を有する)、電気泳動表示用表示液又は電気泳動表示用表示粒子のいずれかとマトリックス材料からなる記録層 (5 又は 7) 及びオーバーコート層 8 は図 6 と同様である。基板 1 上に透明な記録部 14 を設け、その透明な記録部 14 と基板上に第二保護層 13 を設ける。図 8 (b) に示すように、透明な記録部は格子状に設けることができる。形成される行 x_n と列 y_m の交差点 (x_n, y_m) を読み出し専用の情報として固有化して、デジタル情報として利用することができる。このような表示媒体の場合、透明な基板 1 と透明な電極 1' を用いることにより、オーバーコート層側 (表示面) を表示面とすることも、透明記録部側を表示面 (第二表示面) とすることも可能である。

【0113】本発明による表示装置の実施形態を図 9 により説明する。図 9 において、20 は表示媒体、21 は

電極アレイ、22 は書き込み基板、23 は電極棒、24 はスイッチング回路、25 は電源回路、26 は送り機構である。

【0114】本発明による表示装置のさらに別の実施形態を図 10 により説明する。図 10 において、30 は表示媒体、31 はイオン銃アレイ、32 はコロナワイヤ、33 は放電フレーム、34 a、34 b は制御電極、35 はアパーチャー、36 はコロナイオン発生用高圧電源、37 はイオン流制御用電源、38 は送り機構である。

【0115】(実施例) 次に実施例により本発明を詳しく説明する。評価用のサンプル調製方法、評価方法について下記方法 1 から 5 に示す。

【0116】<方法 1: 電気泳動表示用表示液の調製> 分散媒 (フェニルキシリルエタン: 日本石油化学製 ハイゾール SAS-296) 100 ml に界面活性剤 (ヒドロキシ脂肪酸オリゴマー: 旭電化工業製 WS-100) 10 g を溶解させ、内部に空隙を有する粒子 (粒子-I) 10 g を加えた混合液をジルコニアビーズを用いてボールミル分散を行い、粒子-I の分散液を得た。この分散液に、内部に空隙を有する粒子とは色調の異なる顔料粒子 (粒子-II) 2 g を添加して再びボールミル分散を行い、電気泳動表示用表示液を調製した。

【0117】<方法 2: 電気泳動表示用表示液を用いた電気泳動表示媒体 (A) の作製> 片面に電極を設けた基板として、片面に透明導電膜 (ITO 膜) を形成したガラス基板 (厚さ 3 mm) を用い、このガラス基板を一对、スペーサーを介して対向配置させ、約 140 μm 厚の空間を有するセルを作製した。その空間に上記方法 1 にて調製した電気泳動表示用表示液を注入後、両ガラス板をエポキシ樹脂系接着剤で封止することにより電気泳動表示媒体 (A) を作製した。

【0118】<方法 3: 電気泳動表示用表示粒子の調製> ゼラチン水溶液とアラビアゴム水溶液を混合して、50°C に昇温し水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH を 9 に調整した。この中に上記方法 1 にて調製した電気泳動表示用表示液を加え、攪拌して乳化した。さらに pH を 4 まで徐々に下げて分散液界面にゼラチン/アラビアゴムの濃厚液を析出させた後、温度を下げて皮膜をゲル化し、グルタルアルデヒド水溶液を加えて硬化した。このようにしてゼラチンを壁材とするマイクロカプセルのスラリーを得た。カプセル粒子径は約 50 μm となるように乳化条件を調整した。

【0119】<方法 4: 電気泳動表示用表示粒子を用いた電気泳動表示媒体 (B) の作製> 10% ポリビニルアルコール水溶液 80 g に上記方法 3 にて調製した電気泳動表示粒子 (マイクロカプセル) 20 g を加えて分散液を調製した。この分散液 (塗布液) をギャップ 250 μm のアプリケーターを用いて ITO 膜付きポリカーボネート基板に塗布、乾燥してカプセル塗膜を形成した電気泳動表示媒体 (B) を作製した。

【0120】＜方法5：反射率及びコントラストの測定＞上記方法2、4にて作製した電気泳動表示媒体を直流電源に接続し電界方向を切り替えて電圧を印加することで、内部に空隙を有する粒子（粒子-I）による表示色（地肌部）と内部に空隙を有する粒子と色調の異なる顔料粒子（粒子-II）による表示色（表示部に相当）を交互に得ることができた。但し、電気泳動表示媒体（B）については、対向電極をカプセル塗膜に押し当てて電圧を印加した。

【0121】各々の表示色について大塚電子製 Photo MCPD-1000を用いて反射率測定を行った。測定は、可視領域にて、45°照射-0°受光で行い、電気泳動表示媒体と同じ条件下にて測定した標準白色板の反射率を100%とした場合の値である。更に、両表示色の反射率の比をコントラストとして求めた。

【0122】実施例A（電気泳動表示媒体Aによる評価）

実施例1A

方法1において、粒子-Iとして中空多孔質シリカ球形粒子B-6C（鈴木油脂工業製）の表面樹脂被服品を用い、粒子-IIとしてマグネタイト（四三酸化鉄／和光純薬製）を用いて、電気泳動表示用表示液を調製した。次に、この電気泳動表示用表示液を用いて方法2に従い、電気泳動表示媒体Aを作製した。方法5の手順で評価を実施したところ、コントラストは5.0であった。

【0123】実施例2A

粒子-Iとして架橋型スチレン-アクリル系中空粒子（JSR製中空粒子SX866A／一次粒子径0.3μm、スプレードライ品）を用い、粒子-IIとしてマグネタイト（四三酸化鉄／和光純薬製）を用いた以外は、実施例1Aと同様にして電気泳動表示用表示液、電気泳動表示媒体を作製し、評価を実施したところ、コントラストは5.8であった。

【0124】実施例3A

粒子-Iとして架橋型スチレン-アクリル系中空粒子（JSR製中空粒子SX866A／一次粒子径0.3μm、スプレードライ品）を用い、粒子-IIとして黒色低次酸化チタン（チタンブラック）の表面無処理品（赤穂化成製TiIackD／一次粒子径0.03μm）を用いた以外は、実施例1Aと同様にして電気泳動表示用表示液、電気泳動表示媒体を作製し、評価を実施したところ、コントラストは9.0であった。

【0125】実施例4A

粒子-Iとして架橋型スチレン-アクリル系中空粒子（JSR製中空粒子SX866A／一次粒子径0.3μm、スプレードライ品）を用い、粒子-IIとして黒色低次酸化チタン（チタンブラック）のシラン系カップリング剤処理品（赤穂化成製TiIackDシリコン表面処理品／一次粒子径0.03μm）を用いた以外は、実施例1Aと同様にして電気泳動表示用表示液、電気泳動表

示媒体を作製し、評価を実施したところ、コントラストは10.8であった。

【0126】実施例5A

粒子-Iとして架橋型スチレン-アクリル系中空粒子（JSR製中空粒子SX866A／一次粒子径0.3μm、スプレードライ品）を用い、粒子-IIとして黒色低次酸化チタン（チタンブラック）のチタネート系カップリング剤処理品（赤穂化成製TiIackDチタン表面処理品／一次粒子径0.03μm）を用いた以外は、実施例1Aと同様にして電気泳動表示用表示液、電気泳動表示媒体を作製し、評価を実施したところ、コントラストは13.6であった。

【0127】実施例6A

粒子-Iとして中空多孔質シリカ球形粒子B-6C（鈴木油脂工業製）の表面樹脂被服品を用い、粒子-IIとして黒色低次酸化チタン（チタンブラック）のチタネート系カップリング剤処理品（赤穂化成製TiIackDチタン表面処理品／一次粒子径0.03μm）を用いた以外は、実施例1Aと同様にして電気泳動表示用表示液、電気泳動表示媒体を作製し、評価を実施したところ、コントラストは6.0であった。

【0128】実施例B（電気泳動表示媒体Bによる評価）

前記実施例1A～6Aにおいて調製された各電気泳動表示用表示液を用いて、方法3に従って、各電気泳動表示用表示粒子を調製した。更に、この電気泳動表示用表示粒子を用い、方法4に従って、電気泳動表示媒体1B～6Bを作製し、方法5の手順で評価を実施したところ、コントラストは下記のようになった。

実施例1B：コントラスト 4.2

実施例2B：コントラスト 5.0

実施例3B：コントラスト 7.2

実施例4B：コントラスト 8.1

実施例5B：コントラスト 9.5

実施例6B：コントラスト 5.1

【0129】比較例A（電気泳動表示媒体Aによる評価）

比較例1A

粒子-Iとして架橋型メラミン樹脂系球状粒子（日本触媒製 EPOSTARS6／粒子径0.6μm）を用い、粒子-IIとして黒色低次酸化チタン（チタンブラック）のチタネート系カップリング剤処理品（赤穂化成製TiIackDチタン表面処理品／一次粒子径0.03μm）を用いた以外は、実施例1Aと同様にして電気泳動表示用表示液、電気泳動表示媒体を作製し、評価を実施したところ、コントラストは1.1であった。

【0130】比較例2A

分散媒（ドデシルベンゼン：東京化成製Soft Typer）100mlに界面活性剤（オレイン酸）5g、マクロレックスブルーRR（バイエル社製青染料）0.6

5 gを溶解させた溶液に、酸化チタン（石原産業製CR-50-2）15 gを加えた混合液をジルコニアペーストを用いてボールミル分散を行い電気泳動表示用表示液を調製した。次に、この電気泳動表示用表示液を用いて方法2に従い、電気泳動表示媒体Aを作製し、方法5の手順で評価を実施したところ、コントラストは2.0であった。

【0131】比較例B（電気泳動表示媒体Bによる評価）

前記比較例1A、2Aにおいて調製された各電気泳動表示用表示液を用いて、方法3に従って、各電気泳動表示用表示粒子を調製した。更に、この電気泳動表示用表示粒子を用い、方法4に従って、電気泳動表示媒体1B、2Bを作製し、方法5の手順で評価を実施したところ、コントラストは下記ようになった。

比較例1B：コントラスト 1.0

比較例2B：コントラスト 1.2

【0132】

【発明の効果】本発明の電気泳動表示液は、無色の分散媒中に内部に空隙を有する粒子と該粒子と色調の異なる顔料粒子を含む分散液及び、該分散液をマイクロカプセル内に内包した電気泳動表示用表示粒子を用いることにより、表示色及び非表示色を鮮明にし両者の比であるコントラストを高くすることが実現される。更に、高コントラスト表示が可能な本発明の電気泳動表示用表示液及び、電気泳動表示用表示粒子を用いた電気泳動表示媒体、電気泳動表示装置及び表示方法も実現される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の表示媒体の一例を示す断面図。

【図2】本発明の表示媒体の一例を示す断面図。

【図3】本発明の表示媒体の一例を示す断面図。

【図4】本発明の表示媒体の一例を示す断面図。

【図5】本発明の表示媒体の一例を示す断面図。

【図6】本発明の表示媒体の一例を示す断面図。

【図7】本発明の表示媒体の一例を示す断面図。

【図8】本発明の表示媒体の一例を示す断面図。

【図9】本発明の表示装置の一例を示す図。

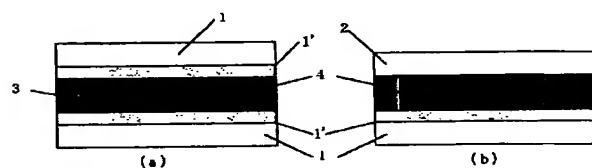
【図10】本発明の表示装置の一例を示す図。

【図11】本発明の電気泳動表示用表示液の表示原理の概念図。

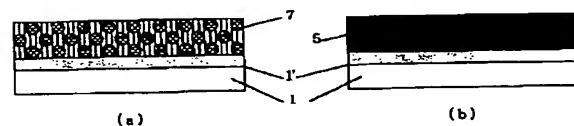
【符号の説明】

- 1 基板（電極付）
- 1' 電極
- 2 基板（電極なし）
- 3 スペース
- 4 電気泳動表示用表示液充填層（記録層）
- 5 電気泳動表示用表示液とマトリックス材料からなる層（記録層）
- 6 電気泳動表示用表示粒子充填層（記録層）
- 7 電気泳動表示用表示粒子とマトリックス材料からなる層（記録層）
- 8 オーバーコート層
- 9 印刷層
- 10 印刷保護層
- 11 磁気記録部
- 12 集積回路メモリ
- 13 第二保護層
- 14 透明な記録部
- 20 電気泳動表示媒体
- 21 電極アレイ
- 22 書き込み基板
- 23 電極棒
- 24 スイッチング回路
- 25 電源回路
- 26 送り機構
- 30 表示媒体
- 31 イオン銃アレイ
- 32 コロナワイヤ
- 33 放電フレーム
- 34 a 制御電極
- 34 b 制御電極
- 35 アパーチャー
- 36 コロナイオン発生用高圧電源
- 37 イオン流制御用電源
- 38 送り機構

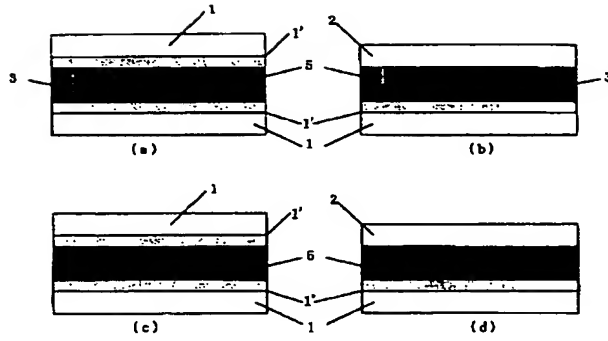
【図1】



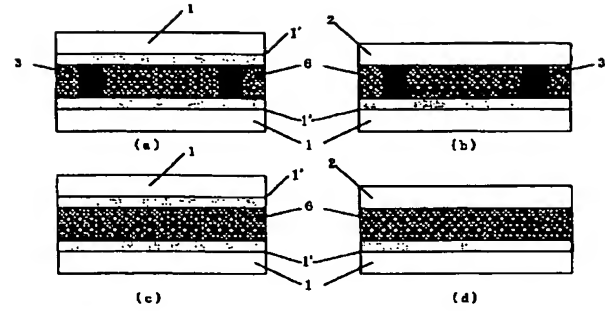
【図5】



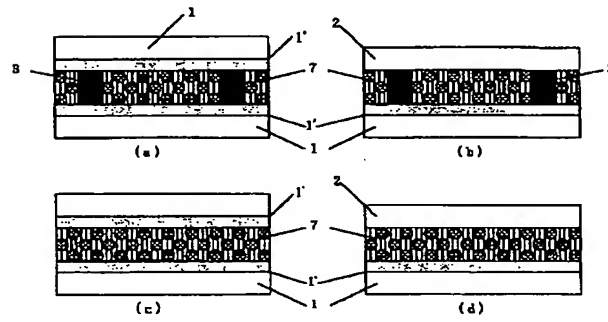
【図2】



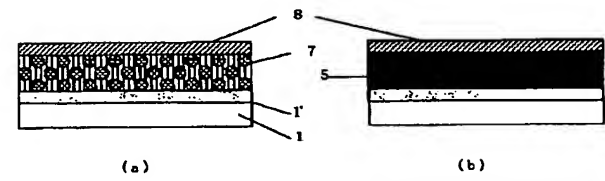
【図3】



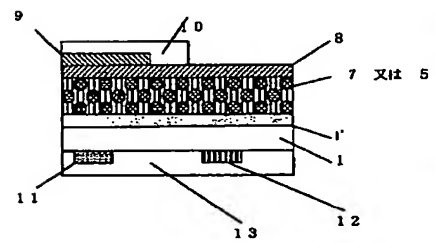
【図4】



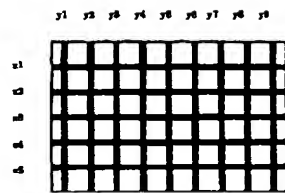
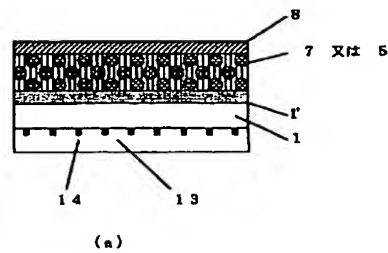
【図6】



【図7】

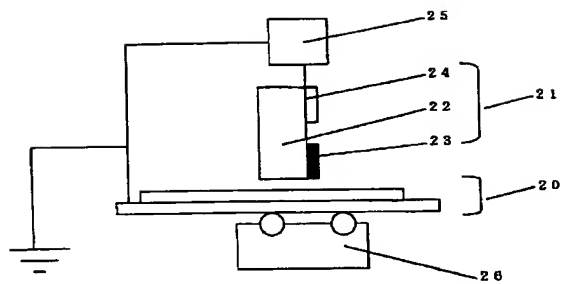


【図8】

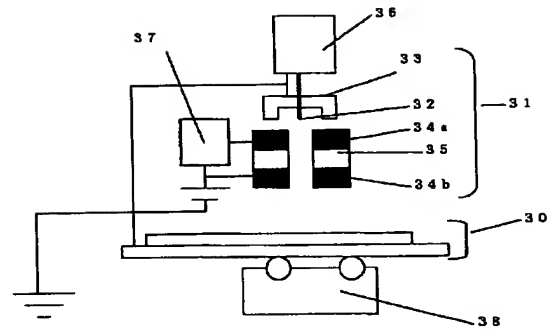


(b)

【図9】

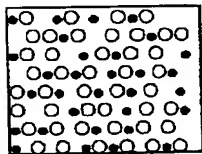


【図10】



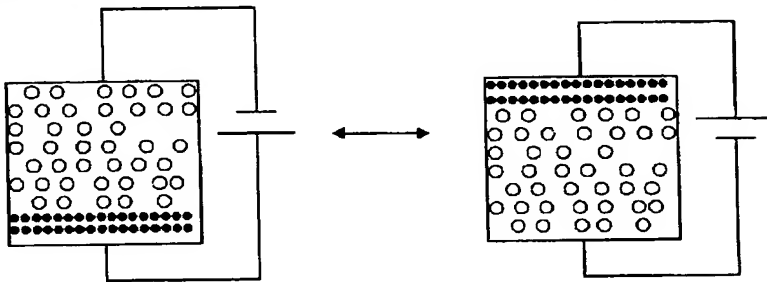
【図11】

初期状態



- : 内部に空隙を有する粒子
- : 内部に空隙を有する粒子と色調の異なる顔料粒子

電圧印加状態：電気泳動の方向（粒子の帯電）は仮の設定である



フロントページの続き

(72) 発明者 早川 邦雄
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内

Fターム(参考) 5C094 AA06 BA09 BA75 BA76 BA84
 BA93 CA24 FB04